

20 JUL 1977

ES

11	NUMERO	459.379
21		
22	FECHA DE PRESENTACION	1.6.77

10 A1



ESPAÑA

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				
	76/16 729		1.6.76		FRANCIA

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C08G		

64	TITULO DE LA INVENCION
	PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE COPOLIESTERES TERMOTROPOS CONFORMABLES.

71	SOLICITANTE (S)
	RHONE-POULENC-TEXTILE

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	5, Avenue Percier, 75008 Paris, Francia.

72	INVENTOR (ES)
	Bernard FAYOLLE

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO.

Esta invención se refiere a un procedimiento de obtención de copoliésteres conformables a base de dicarboxi-4,4"-paraterfenilo.

5 Se conocen ya según la patente americana 3350 354 copolímeros conteniendo por lo menos un 20 % molar de enlaces a base de dicarboxi-4,4" metaterfenilo y hasta un 80 % molar de enlaces a base de dicarboxi-4,4"-paraterfenilo.

Pero los homopolímeros así obtenidos son poco económicos pues son exclusivamente a base de dioles con cadena larga.

10 Ahora se han encontrado copoliésteres conformables caracterizados en que son a base de dicarboxi-4,4"-paraterfenilo ó su diéster de alcoilo inferior, y por lo menos dos dioles pudiendo ser alifáticos, cicloalifáticos o arilalifáticos, ramificados ó no, comprendiendo a lo más 10 átomos de carbono, 15 pudiendo comprender por lo menos un heteroátomo, y que presentan en estado fundido una fase mesomorfa ópticamente anisotropa en reposo y en estado relajado.

La presente invención se refiere también a un procedimiento para la producción de dichos copoliésteres conformables por policondensación a una temperatura tal que el polímero 20 en curso de formación se encuentre en estado mesomorfo.

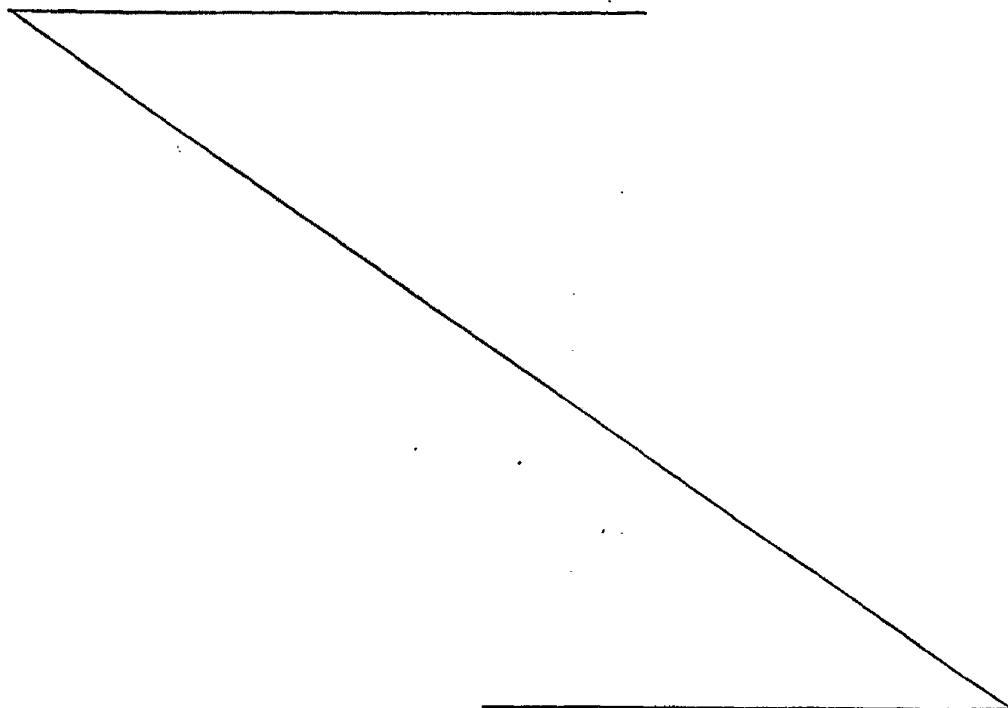
Los diésteres de alcoilo del dicarboxi-4,4"-paraterfenilo utilizables como productos de base para la producción de copoliésteres según la presente invención son los diésteres

de alcoilo inferior, es decir comprendiendo de 1 a 6 átomos de carbono, preferentemente los diésteres de metilo, de etilo o de propilo.

5 Los dioles no comprendiendo más de 10 átomos de carbono no se pueden utilizar en cantidad de por lo menos dos. Pueden seleccionarse entre los dioles alifáticos, cicloalifáticos ó arilalifáticos, comprendiendo eventualmente uno o varios hetero átomos tales como el oxígeno, (polioxietilenglicol); también pueden ser ramificados.

10 Entre todos estos dioles, se prefiere generalmente tener una cantidad predominante de dioles con cadena corta, tales como el etilenglicol ó el butanodiol-1,4, por razones evidentes de economía.

15 Por dioles de cadena corta se entienden dioles comprendiendo a lo máximo 4 átomos de carbono en la cadena.



Los dioles alifáticos no ramificados utilizables para la preparación de los copolímeros según la presente invención son el etilenglicol, el propanodiol-1,3, el butanodiol-1,4, el pentanodiol-1,5, el hexanodiol-1,6, el heptanodiol-1,7, el octanodiol-1,8, el nonanodiol-1,9, el decanodiol-1,10.

Entre los dioles alifáticos ramificados, pueden mencionarse el dimetil-2,2-propanodiol, el dietil-2,2-propanodiol, el propanodiol-1,2.

Como diol cicloalifático se prefiere generalmente el ciclohexandimetanol-1,4, el ciclobutandimetanol-1,2 ó -1,4, y como diol arilalifático el paraxililenglicol.

Las proporciones respectivas de los dioles utilizados y la selección precisa de los dioles son variables en grandes límites, según la utilización ulterior del copoliéster. En particular, si el copoliéster según la presente solicitud es destinado a la producción de hilos, películas ó productos moldeados, los dioles utilizados deben ser, escogidos de modo que el punto de transición del copoliéster así preparado quede superior a 150°C.

Por ejemplo, en el caso de dioles de cadena larga, la proporción de dioles ramificados con respecto a los dioles no ramificados varía generalmente entre un 5 y un 95 % molar, preferentemente entre un 20 y un 80 % molar; en el caso de dioles con cadena corta, varía generalmente entre un 10 y un 90 % molar, preferentemente entre un 25 y un 75 % molar.

El punto de flujo de los copoliésteres según la presente invención debe ser superior ó igual a 150°C, preferentemente superior ó igual a 200°C y preferentemente no debe exceder 350°C. A temperaturas superiores a 350°C, hay el riesgo de la producción de una degradación térmica de las secuencias éster.

Por punto de flujo, se entiende el primer punto de transición detectado por análisis térmica diferencial, por análisis entálpica diferencial ó por observación al microscopio en luz polarizada de un raselado del polímero en aceite silicó-
5 na, sobre platina calefactora; se nota el punto de flujo cuando el polímero puede empezar a fluir, esto aunque la masa fundida quede anisotropa.

Los copoliésteres según la presente solicitud poseen un estado mesomorfo en estado fundido, situado entre dos picos
10 de transición (siendo el primero considerado como el punto de flujo) que son claramente decalados y pueden observarse por los procedimientos de análisis más arriba mencionados. Durante esta mesofase, los copoliésteres son ópticamente anisotropos en estado de reposo y en estado relajado.

Pueden prepararse por reacción de intercambio entre
15 por lo menos dos dioles alifáticos eventualmente ramificados, cicloalifáticos ó arilalifáticos, no siendo los dioles utilizados todos ramificados, y un diéster de alcoilo inferior del dicarboxi-4,4"-paraterfenilo ó por reacción de esterificación entre
20 por lo menos dos dioles más arriba mencionados y el diácido, en presencia de los sistemas catalíticos usuales, luego por policondensación cuando el polímero en curso de formación está en estado mesomorfo, es decir a una temperatura situada entre los dos picos de transición detectados por análisis térmica. La re-
25 acción de policondensación se efectúa a presión reducida hasta eliminación de los dioles en exceso y se persigue hasta el grado de avance deseado de la reacción.

Los copoliésteres según la presente solicitud pueden ser post-condensados en estado sólido cuando se desea obtener
30 altas masas moleculares y/ó cuando la mesofase ocurre a una tem-

peratura vecina de la temperatura de degradación de los enlaces ésteres.

También se pueden introducir en los copoliésteres según la presente invención cargas inertes tales como agentes mateantes (dióxido de titanio por ejemplo) de los colorantes ó cargas tales como sílice, fibras de vidrio, etc.

Los copoliésteres según la presente invención son conformables en estado fundido según todo medio bien conocido del Hombre del Arte.

Los ejemplos siguientes, en los cuales las partes se entienden en peso dándose para ilustrar la invención sin limitarla.

Ejemplo 1

Preparación de un copolímero a base de etilenglicol y de neopentilglicol en proporción molar 50/50.

Se introducen dentro de un reactor provisto de los medios usuales de calentamiento y regulación:

- 6,03 g (0,015 mole) de diéster de n-propilo del dicarboxi-4,4"-paraterfenilo,
- 1,05 g (0,017 mole) de etilenglicol,
- 1,77 g (0,017 mole) de neopentilglicol,
- 0,009 g de ortotitanato de trietanolamina,
- 0,007 g de acetato de manganeso,
- 0,009 g de óxido de antimonio.

Se empieza el calentamiento en baño de aceite bajo nitrógeno. El intercambio empieza a 190°C y se eleva la temperatura en 2 horas 55 hasta 258°C.

La presión se disminuye luego gradualmente hasta 0,5 torr en 20 minutos, mientras que se eleva la temperatura a 282°C; a 275°C la masa fundida empieza a hacerse opaca. Se efectúa

la policondensación durante 27 minutos a 281-283°C bajo 0,3 torr.

Se obtiene un polímero de viscosidad inherente de 0,40 en una solución al 0,5 % en ácido dicloroacético.

5 Se observa al microscopio la existencia de una mesofase a partir de 235°C hasta más de 330°C.

Ejemplo 2

Preparación de un copolímero a base de etilenglicol y de neopentilglicol (25-75 % molar).

10 Se introducen en el mismo aparato que el que ha sido utilizado en el ejemplo 1:

6,03 g (0,015 mole) de diéster de n-propilo del dicarboxi-4,4"-paraterfenilo,

0,527 g (0,0085 mole) de etilenglicol,

2,65 g (0,0255 mole) de neopentilglicol,

15 0,010 g de ortotitanato de trietanolamina,

0,005 g de acetato de manganeso,

0,005 g de óxido de antimonio.

20 El intercambio empieza a 190°C y la temperatura se eleva en 2 horas 30 minutos a 235°C. Se desciende la presión en 25 minutos a 0,5 torr mientras se eleva la temperatura a 277°C; la masa fundida hácese opaca. Se efectúa la policondensación en 1 hora a 282-285°C bajo 0,3 torr.

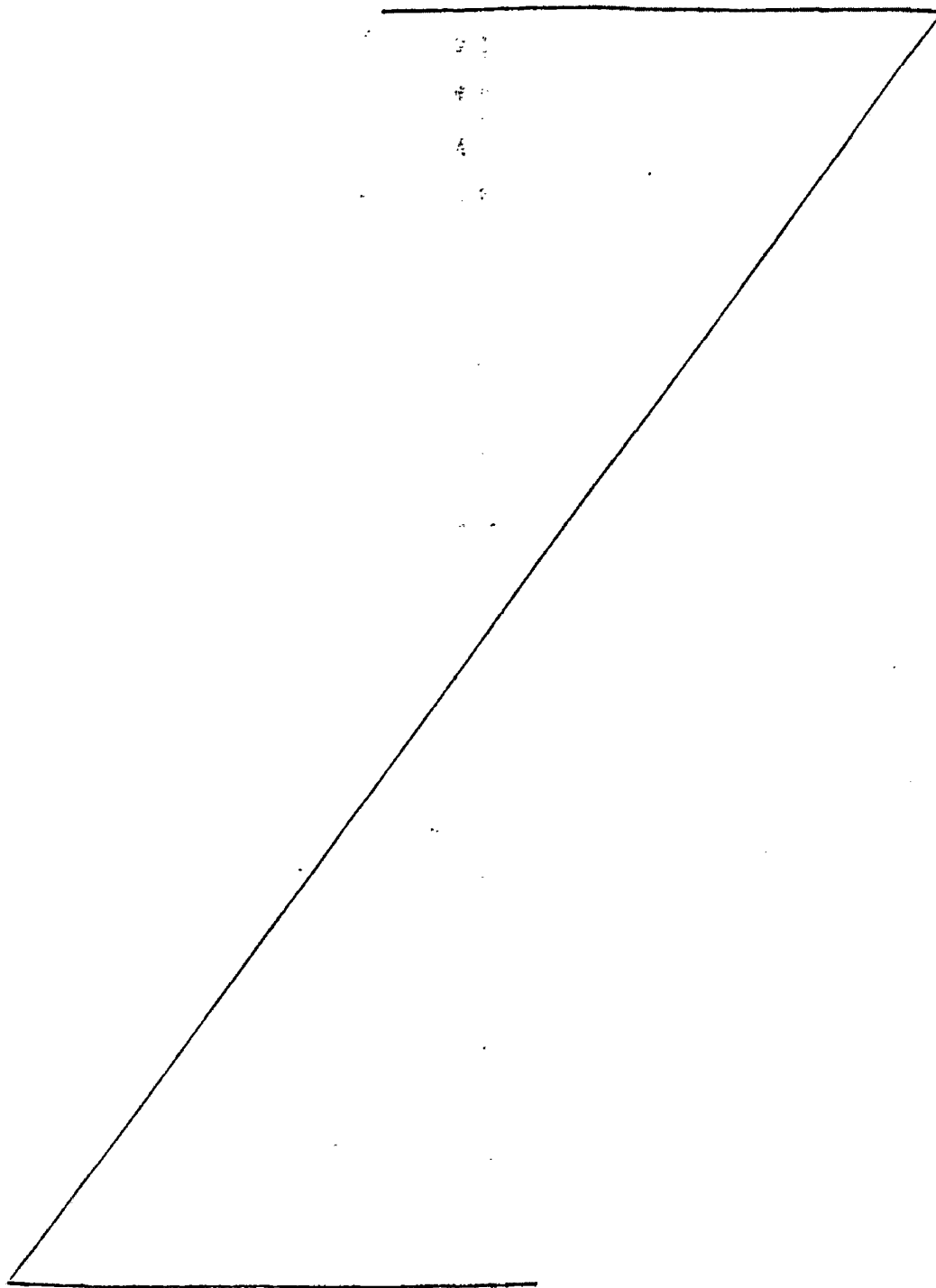
Viscosidad inherente (medida como en el ejemplo 1) = 0,58.

25 Por análisis entálpico diferencial en aparato DSC1, se observa un primer pico a 197°C, correspondiendo al punto de flujo.

Por observación al microscopio en luz polarizada se nota una anisotropía visible hasta alrededor de 300°C.

30 Descrita suficientemente la naturaleza del invento,

así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.



REIVINDICACIONES

5 1.- Procedimiento para la obtención de copoliésteres termótropos conformables, caracterizado porque comprende la reacción de intercambio entre al menos dos dioles alifáticos eventualmente ramificados, cicloalifático o arilalifáticos, sin que todos los dioles utilizados estén ramificados, y un diéster de alquilo inferior del dicarboxi-4,4" paraterfenilo, o la reacción de esterificación entre al menos dos dioles precitados y el diácido y a continuación policondensación del producto obtenido en estado mesomorfo, bajo presión reducida a una temperatura comprendida entre los dos picos de transión del copolimero final, detectados por análisis térmicos, hasta eliminación de los dioles en exceso.

15 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque comprende post-condensar los productos obtenidos en estado sólido.

20 3.- Procedimiento de obtención de copoliésteres termótropos conformables, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

Esta Memoria consta de 9 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 16 MAYO 1978

RHONE-POULENC-TEXTILE.

